PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

61-194401

(43) Date of publication of application: 28.08.1986

(51)Int.CI.

G02B 1/04

CO8F 2/50

(21)Application number: 60-035863

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing:

25.02.1985

(72)Inventor: TOSHIDA YOSHI

(54) PLASTIC LENS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled lens capable of a mass production and having an improved facial precision by using a specific photosetting monomer composition to the titled lens.

CONSTITUTION: The titled composition is prepared from the photosetting monomers such as a monofunctional methacrylate and/or a polyfunctional ethyl ene glycol diacrylate and one or more kinds of the photopolymerization initiators selected from the groups comprised of benzophenone and its substd. derivative, benzion and its subtd. derivative, acetophenone and its substd. derivative, benzyl and oxide compds. in amount of 0.001W0.5pts.wt. said initiator per 100pts.wt. said monomer. The light transmittance of the monomer having the excellent properties of surface hardness, heat resistance and solvent resis tance is enhanced by adding the prescribed amount of the initiator to said monomer. Therefore, the titled lens capable of the mass production for a short period and having the high facial precision is prepared by irradiating the photosetting monomer composition in a mold with UV ray.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

19 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61 - 194401

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和61年(1986)8月28日

G 02 B 1/04 C 08 F 2/50 7915-2H 7102-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

69発明の名称

プラスチツクレンズ

②特 願 昭60-35863

②出 願 昭60(1985)2月25日

⑫発 明 者 土

土 志 田 嘉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

の出 願 人 キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

砂代 理 人 弁理士 山下 穣平

明 細 書

1. 発明の名称

プラスチックレンズ

2. 特許請求の範囲

光硬化性単量体と光重合開始剤とを用い紫外線照射により得られるプラスチックレンズであって、前記光重合開始剤として、ペンソフェノン及びこの置換誘導体、ペンソイン及びこの置換誘導体、アセトフェノン及びこの置換誘導体、ペンジル、及びオキンム系化合物から選ばれる1種又は2種以上の光重合開始剤を、前記光硬化性単量体100重量部に対して0.001~0.5重量部用いることを特徴とするプラスチックレンズ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はプラスチックレンズに関するものである。

〔従来の技術〕

従来、光学用途に使用されるレンズ材は無機質
ガラスと有機質ガラスに大別され、有機質ガラス

は無機質ガラスに比較して軽量で耐衝な性に優れ、また製造方法も量産性に優れた各額の成形法が応用出来、コスト低波化が期待出来る事等の理由から、光学用途に広く利用されている。さらに、破近では無機質ガラスで作成すると、高価格になる非球面レンズに有機質ガラスを応用しようとする試みがなされており、カメラ用レンズとして一部は既に実用化されている。

有機質ガラス用の材料としては従来から一般に、ポリメチルメタクリレート(以下 PMMA と言う)、ポリカーポネート(以下 P C と言う)が射出成形法、ジエチレングリコールピスアリルカーポネート(以下 DGBC と言う)等が注型法によって使用されている。 PMMA や PC を使用した射出成形法では短時間での大量生産が容易であるが、内部均質性や転写精度(面積度)の点で不充分であり、DGBC を使った注型法では内部均質性や転写性を良くするために、重合時間が数時間~数十時間と長く抗産性が悪いため、製造コストが上昇するという問題があった。

(2)

とのような問題点を解決する方法として、地近 活性エネルギー線としてキセノンやカーででは、 がようンプなどの紫外線放射源を光硬化性樹脂に照射して成形する方法が提案されている。 の方法によれば、紫外線照射による短時間分でない のう利点があるが、現状では転写物度が充分といく、また一般に紫外線硬化によって得られたレンズは紫外~可視域にかけての分光光線透りでいる。 PMMA、PC、DGBCポリマー等に比較して劣って近来 PMMA、PC、DGBCポリマー等に比較して劣って近来 の方法によって得られたレンズは実用に供し得ないのが現状である。

とのよりな点を改良するため、特開昭 5 8 - 105101号にはメチルエチルケトンパーオキサイドと他の有機過酸化物を併用する事により透過性を改良したプラスチックレンズが数示されている。然し、このプラスチックレンズを製造する際には、有機過酸化物を使用するために、光硬化型樹脂の安定性が低下してしまい、混合後短時間しか放置出来ず、量産性に欠けるという欠点があった。

(3)

リレート、ジシクロペンチルアクリレート、ジシ クロペンチルメタクリレート、 (イソ) ポロニル アクリレート、(イソ) ポロニルメタクリレート、 フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、 ハロゲン置換フェニルアクリレート、ハロゲン置 換フェニルメタクリレート、ペンジルアクリレー ト、ペンジルメタクリレート、ハロゲン置換ペン ジルアクリレート、ハロゲン置換ペンジルメタク リレート、α-ナフチルアクリレート、α-ナフ チルメタクリレート、β-ナフチルアクリレート、 β ~ ナフチルメタクリレート等の公知の1官能性 の単盤体、エチレングリコールジアクリレート、' エチレングリコールジメタクリレート、プロピレ ングリコールジアクリレート、プロピレングリコ ールジメタクリレート、 2,2 ピス(4 - アクリロ キシフェニル)プロペン及びそのハロゲン置換誘 導体、2,2ピス(4-メタクリロキシフェニル) プロペン及びそのハロゲン関機誘導体、2,2ピス (4 - アクリロキシエトキシフェニル) プロパン 及びそのハロゲン置換誘導体、 2,2 ピス(4 - メ

[発明の目的及び概要]

本発明は、上記した従来の欠点を改良するため になされたものであり、散産性に優れ、しかも崩 精度が良く、光線透過率に優れたプラスチックレ ンズを提供しよりとするものである。

上記目的は、光硬化性単盤体と光道合開始剤とを用い紫外線照射により得られるプラスチックレンズであって、前記光道合開始剤として、ベングでの置換酵源体、ベングイン及びはの置換体、アセトフェノン及びこの置換体、アセトフェノン及び合物から選ば体、ベンジル、及びオキシム系化合物から選ばれる1種又は2種以上の光重合開始剤を、前配光硬化性単量体100重量部に対して0001~05

[発明の具体的説明及び実施例]

本発明で使用される光硬化性単位体は、例えば メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エ チルアクリレート、エチルメタクリレート、シク ロヘキシルアクリレート、ミクロヘキシルメタク (4)

タクリロキシエトキシフェニル)プロペン及びそ のハロゲン艦換誘導体、 2,2 ピス(4 - アクリロ キシジェトキシフェニル)プロペン及びそのハロ ゲン置換誘導体、2,2ピス(4-メタクリロキシ ジエトキシフェニル)プロペン及びそのハロゲン 懺換誘導体、 2.2 ピス(4 - アクリロキシシクロ ヘキシル)プロペン、 2,2 ピス(4 - メタクリロ キシシクロヘキシル) プロパン、トリメチロール プロペントリアクリレート、トリメチロールプロ **パントリメタクリレート、トリス(2-ヒドロキ** シエチル)イソシアヌレートのトリアクリレート 及びトリメタクリレート、トリス(2-ヒドロキ シプロピル)イソシアヌレートのトリアクリレー ト及びトリメタクリレート等の公知の多官能の架 橋性単量体である。とれらの架橋性単量体を使用 することにより、表面硬度、耐熱性、耐溶剤性等 の特性が向上する。架橋性単量体単独で粘度が高 く、作業性が悪い場合には、低粘度の単量体を併 用するととにより、注型作業、真空脱泡等に適し た単盤体混合物とするのが良い。それらは、硬化

後のレンス材に要求される特性等を考慮した上で、 配合割合が決定される。光重合開始剤は、ベング フェノン及びヒドロキシベンプフェノン、ヒドロ キシペンプフェノンメタンスルホネートエステル、 0-ペンソイル・メチルペンプエート等のペンプ フェノンの置換誘導体、ペンソイン及びベンゾイ ンアリルエーテル、アルキル基がメチル、エチル、 イソプチル、イソプロピル等であるベンソインア ルキルエーテル等のペンソインの置換誘導体、ア セトフェノン及びジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシンクロヘキンルフェニルケトン、ベン ジルジメチルケタール、2 - ヒドロキシー2 - メ チルプロピオフェノン等のアセトフェノンの置換 誘導体、ベンジル、及び1-フェニル-1,2-プ ロパンジオン - 2 - 0 - ベンゾイルオキシム等の オキシム系化合物から選択された1種又は2種以 上を用いる。因みに、他の光重合開始剤として、 アントラキノン及びチオキサントン等の化合物を 使用した場合には、波長 4 0 0nm 付近、即ち紫外 ~可視域にかけてのプラスチックレンズの分光光

ガスケット2を介して、クリップ3で固定し、空 酸部に組成物 4を注入した後、両面より紫外線を 照射して硬化する事により得られる。このように して、硬化する際に、更にスチレン、ジピニルベ ンセン、クロルスチレン等の重合性単量体を、併 用しても良い。

(7)

これらは光学特性や硬化性に応じて適宜選択される。また、必要に応じて、重合促進剤、重合調節剤、離型剤等を添加することも出来る。さらに、前記の光硬化性組成物に、有機過酸化物やアソビスイソプチロニトリル(AIBN)等のラジカル重合開始剤を添加し、予めプレポリマー化して使用したり、そのプレポリマーの粘度調整に1官能或いは多官能の低粘度の単盤体を併用したりする事も可能である。

次に、本発明を実施例によってさらに具体的に 説明する。以下、「部」とは「重量部」を意味する。

奥施例1~10

第1 装に示すような単量体(温合物)と光重合

線透過率が低下してしまい、また厚さが数mmと厚くなると内部まで十分に硬化しにくくなるため、本発明には使用出来ない。

本発明者らは、光道合法によって注型硬化して レンズを作成する場合などに、前記光道合開始剤 の添加量が、光線透過率に大きな影響を有する事 を見出した。すなわち、本発明で使用される光道 合開始剤の量は単量体組成物 100重世部に対して 0.001~0.5重量部の範囲であることが必要が 硬化性が得られず、0.5重量部より少ないと充分な紫 硬化性が得られず、0.5重量部より多いと、で 砂化性が得られず、0.5重量部より多いと、で が必要で での分光光線透過率が低下したり、硬化を である。20001重量部より少ないと充分な紫 である。20001重量部より少ないと充分な紫 である。20001重量部より少ないとを が速 である。20001重量部とりいとで が速 である。20001重量部とり、で が速 である。20001重量部とり、 でもといいで である。20001重量部に対して、20005~0.3重量部 の範囲である。

本発明で使用する前記光硬化性単量体と光重合開始剤とを含む光硬化性組成物よりプラスチックレンズを製造する方法は、例えば第1図及び第2図の様な、レンズ形状を有するガラス型1,5を

開始削の組み合わせで、第2図に示すような型を用いて3mm厚の平板を作成した。すなわち、2枚の平ガラス板5を塩化ビニル樹脂製のガスケット2を介してクリップ3で固定した型の中に、光硬化性組成物を注入し、ガラス板の両面より20cmの距離から40W/cmの高圧水銀灯で30分間照射を行なった。光重合開始剤は単量体100部に対し001部添加した。得られた平板の波長400mmにおける光線透過率を第1表に示す。

兲
~
鈱

喪

63

摡

光值仓配给	英越列1 11 2 18 3 18 4 18 5 18 6 18 18 18 18 10	1 2	8 3	4	S.	9	2 0	φ *	6 8	, 10
単位(記合物)	BIP#1		ВР	BP ₩2		ന %%	BDIA	¥.¥	E E	BZ №3 BDMK₩4 HMPP ₩5
ジンクロベンチャアクリケート/ エチレングリコールジメタクリン ート ②2 塩煮比)	0 6	1	9 2	-	06	1	06	1	9.2	
2,2 ピス[4-(アクリロキン ジエトキン)フェニル]プロペン		8 2	1	89	1	84	1	83	1	87
							Ĭ	事	(単位:多)	_

(11)

光重合開始剤	比較例1	, 2	# 3	0 4	\$ 2	9 .	#3 #4 #5 #6 #7 #8	8 #	
単量体(混合物)	2EAQ ¥6		2CA(2CAQ₩7		TQ *8	CTQ 🕸 9	о ж	
ジンクロペンチルアクリレート/ エチレングリコールジメタクリレ -ト (3/2 重量比)	4 5	ſ	4.2	1	4.2		4 0	1	
2,2 ピス[4-(アクリロキン ジエトキシ)フェニル]プロペン		3.7	1	3.55	1	3.4		3.2	
数 6) 9 EAO: 9 - エチルアントゥサノン	ハトカナノン					`	、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一、一	8	

※7)2CAQ:2-クロロアントラキノン ※8) TQ : + + + + > > > >

※9) CTQ :クロロチオキサントン

※5)HMPP:2-ヒドロキシ-2-メチルプロピロフェノン

※ 4) BDMK: ペンジをシメチアケタール

※1) BIP:ペングインイソプロピルエーテル

※2) BP :ベンゾフェノン ※3) BZ :ペンジル 比較例1~8

奥施例1~10と同様の方法により、第2裂に 示すような単量体(混合物)と光質合開始剤の組 み合わせで注型板を作成し、波長 400 nm におけ る光線透過率を測定した。添加近は単位体 100 部に対し0.01部であった。

(12)

实施例11

奥施例1~10と同様の方法により、光重合開 始剤にペンソインイソプロピルエーテル(BIP)、 単量体混合物に1,3プチレングリコールジメタクリレ ート/2,2ピス[4-(アクリロキシジエトキシ) フェニル〕プロペン/トリメチロールプロペント アクリレート (20/30/2重量比)を用いて、第 3 表に示す添加量で注型板を作成し、硬化性と波 長400 nm における光線透過率及び面の転写性を 調べた。添加量は単量体100部に対する「部」 で示す。硬化性は内部まで硬化した時間を示す。 面転写性は型の面粘度と得られた注型板の面粘度

BIP添加量	0.0 0 1	0.0 1	0.1	0.3	0.5	1.0
硬化性(分)	5 0	2 0	1 2	8	5	3
光線透過率(%)	8 8	8 4	78	6 6	5 8	3 5
※面転写性	2~3本	2~3本	3本	5~6本	8本	10本以上

第 3 表

*型の面精度…ニュートンリング1/2本 を干渉計(Zygo マークⅡ、アメリカ Zygo社製)に よる測定によって比較し、ニュートンリングの本数によって示し、本数が少ないほど面糟度が良い ととを示す。また、光線透過率、面転写性は注型 品3個の平均値を扱わす。

奥施例12 1

契施例11と同様の光硬化性単世体組成物(BIPの添加性の01部を用いて、第1図に示すようなレンズのモールド型により、レンズを作成した。ガラス型1の面1 a , 1 b の曲率はそれぞれ50mm、65mmで中心厚3.5mm、レンズの有効径は30mmである。照射条件は、ガラス型の両面より20mmの距離から40W/cmの高圧水銀灯で30分間行なった。得られたレンズの面特度を実施例6と同様の方法により、面1 a についてガラス型の面精度と比較した。ガラス型ではニュートンリング1/2本であり、得られたレンズでは3本で、転写精度の良い面である事がわかった。

與施例13

光硬化性単強体組成物として、1,3 - プチレン グリコールジメタクリレートの代わりにスチレン (15)

ロキシンクロヘキシルフェニルケトン(HHPK)を用いた以外は実施例 6 と同様にして、プラスチックレンズを作成した。得られたレンズの硬化性、光線透過率及び面転写性を第 5 表に示した。

第 5 表

HHPK添加量	0.0 0 1	0.01	0.1	0.3	0.5	1.0
硬化性(分)	7 0	2 7	16	10	8	4
光線透過率例	.9 0	8 8	8 2	75	70	5 2
^液 面転写性	2~3本	2~3本	3本	5~6本	8本	10本以上

※型の面精度…ニュートンリング 1/2 本

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、光線透過率に優れたプラスチックレンズが量産性良く短時間で得られる。

また、面精度を良くするには従来においては、 例えば DGBC を用いる場合、長時間かけて昇温させ る事によって重合をコントロールし、型面への転 写性を良くしているが、本発明では光重合開始剤、 1.3 - プチレングリコールジメタクリレートの 50/50 (取世比) 混合物を用いた以外は実施例 7 と同様にして、プラスチックレンズを作成した。 得られたレンズの 1 a の面精度はガラス型のニュートンリング 1/2 本に対し、4 本であった。 実施例 1 4

光重台開始剤としてBIPの代わりに、ベンジルジメチルメタール(BDMK)を用いた以外は実施例6と同様にして、プラスチックレンズを作成した。得られたレンズの硬化性、光線透過率及び面転写性を第4表に示した。

第 4 表

BDMK添加量	0.0 0 1	0.0 1	0.1	0.3	0.5	1.0
硬化性(分)	5 0	18	10	7	5	2.5
光線透過率例	8 9	86	8 0	7 2	6 5	4 6
■面転写性	2~3本	3本	4本	5~6本	9本	10本以上

* 型の面精度 … ニュートンリング 1/2 本

奖施例15

光重合開始剤として BIP の代わりに、 1 - ヒド (16)

紫外線の照射条件をコントロールして数十分程度 とする事によって、短時間で充分な面積度が得られる。

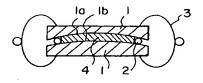
4. 図面の簡単な説明

第1図は球面レンズ作成用ガラス型の1例を示す断面図である。

第2図は平板作成用のガラス型の断面図である。 1…ガラス板、2…ガスケット、3…クリップ、 4…光硬化性単量体組成物、5…平ガラス板。

代理人 弁理士 山 下 獅 平

第 1 図



第 2 図

